

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭 43-639

公 告 昭 43. 1.10

(全3頁)

ポリウレタンエラストマーの製造方法

特 願 昭 39-42155
 出 願 日 昭 39. 7. 23
 発 明 者 坂田 薫
 岩国市大字今津355
 関 西村義信
 岩国市桂町1の6の203
 関 酒井 浩
 岩国市大字今津849の1
 出 願 人 市人株式会社
 大阪市北区梅田1
 代 表 者 大屋 晋三
 代 理 人 弁 理 士 保 高 春一

発明の詳細な説明

本発明はポリウレタンエラストマーの改良された製造方法に関するものである。

本発明はポリウレタンの重合を最適条件下で行うためにまた反応条件の制御を可能ならしめるために、組成の異なる2種のプレポリマーを混合することにより従来のものより紡糸しやすい品質間欠バランキの少ないポリウレタンエラストマーをつくることにある。

従来、加工性ポリウレタンを得る方法にはワンショット法とプレポリマー法との2つがあることは周知の事実である。

ワンショット法は工程数が少く、装置という点に限れば工業的にプレポリマー法より秀れた方法である。しかしワンショット法は反応の制御が極めて難しく、ワンショット法によつては優秀な物理的性質をもつたエラストマーを得ることは不可能である。

イソシアナート基とヒドロキシ基との反応は極めて速やかに起る。また反応時に発生する膨大な反応熱のために反応温度が急激に上昇し、反応はさらに速められる。これがワンショット法の不利な点である。

熱可塑性ウレタンエラストマーを得るためには、重合反応器からとりだすポリウレタンエラストマーはその大部分が線状の分子からなる段階で取りださねばならない。それゆえに一般の熱可塑性高

分子のごとく重合槽の中で反応を完結せしめた後にこれを取りだすということは許されない。すなわちこの速い重合反応を途中の段階で制御しなければならないのである。また、たとえば反応器中での局部的な過熱、また流通反応器の場合の滞留時間分布などはできるだけ小さくしなければならぬ。

一方従来のいわゆるプレポリマー法においては非結晶部分として、分子量2000程度のポリオール成分を使用し、このポリオールの両端にジイソシアナートをつけたものをプレポリマーと称し、このプレポリマーと鎖伸長剤としてのあるいはまた結晶性部分としての低分子量グリコールなどを反応させ、ポリウレタンエラストマーを得ている。しかし、プレポリマーはかなりの高粘度、高分子量の物質であり、一方鎖伸長剤は低粘度、低分子量物質である。それゆえこの鎖伸長の工程においては高粘度の大量のプレポリマーと低粘度で極く少量(分子量の関係から)の鎖伸長剤とを均一に混合しなければならない。これは工業的には極めて困難な工程であり、均一なエラストマーを得るのはほとんど不可能である。

また、この従来のプレポリマー法においては非結晶性部分であるポリオール部分を結晶性部分である鎖伸長剤でつないでいくために最終的に非常に規則的なエラストマーが得られることになる。

一般に規則的なポリマーは、紡糸または成型が困難である。紡糸または成型にはランダム構造をもつたエラストマーが望ましい。

本発明はヒドロキシ成分である2物質、ポリオール成分と低分子量グリコール成分とをあらかじめ一定の割合に混合したものを使用し、そのヒドロキシ成分とイソシアナート成分とにより組成の異なる2種のプレポリマーをつくり、この2種のプレポリマーを混合することによりポリウレタンエラストマーを得るものである。

分子量800~5000のポリオール100モルに対して低分子量グリコール100~300モルの割合で混合したものをヒドロキシ成分として使用する。

ここで、分子量800~5000のポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、エチレ

ングリコール、プロピレングリコール共重合物等のポリエーテル類、テトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸からの共重合ポリエステル、エチレングリコールと、1,2-プロピレングリコールとアジピン酸からの共重合ポリエステル等のポリエステル類、ポリイソブレン、ポリブタジエン等のリビング重合物から得られる末端ヒドロキシ化合物のポリハイドロカーボングリコール類等である。

低分子量グリコールとしては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、ペンタメチレングリコール、P-フェニレンジメタノール、P-フェニレンジ- $(\beta$ -ヒドロキシエチルエーテル)、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエチルエーテルフェニル)プロパン、ビス(4- β -ヒドロキシエチルエーテルフェニル)メタンまたはこれ等のチオグリコール類である。

その他本発明方法に用いられるポリエステルとしては、例えばグリコール類、例えばジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタンジオールの中の1個またはそれ以上のグリコールとジカルボン酸類：例えばマロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸の中の1種またはそれ以上のジカルボン酸との組合せがある。また、ポリエーテルとしては、例えばポリ- $($ アルキレンオキシド $)$ -グリコール類、例えばポリ- $($ エチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ プロピレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ テトラメチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ ペンタメチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ ヘキサメチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ ヘプタメチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ オクタメチレンオキシド $)$ -グリコール、ポリ- $($ ノナメチレンオキシド $)$ -グリコールおよびポリ- $($ デカメチレンオキシド $)$ -グリコールの中の1種またはそれ以上の混合物が用いられる。

ヒドロキシ成分100モル当りイソシアナート成分80モル以下の割合で混合したプレポリマーをつくる。一方また、イソシアナート成分100モル当りイソシアナート成分80モル以下の割合に混合したポリマーをつくる。

本発明は、これらの過剰のイソシアナート成分を含むプレポリマーと過剰ヒドロキシ成分を含むプレポリマーとを混合し、反応させることによりポリウレタンエラストマーを得る方法である。混合比は、混合後の合計としてヒドロキシ成分100モルに対してイソシアナート成分90~120モルになるような比に必要な応じて調整する。

本発明方法に用いられるジイソシアナート成分としては、例えば1-メチルフエニル-2,4-ジイソシアナート、1,3-ジメチルフエニル-2,4-ジイソシアナート、1-クロルフエニル-2,4-ジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、P-フェニレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、P-フェニルジメチルイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ヘキサヒドロベンチジン-4,4'-ジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、ジアニジンジイソシアナート等である。また、パラメタキシレンジイソシアナート等のあらゆるジイソシアナートが使用出来る。

反応温度はプレポリマーの組成によりそれぞれ異なり、混合可能な温度を選ぶ。その範囲は60℃~200℃である。

本発明によれば、同じ程度の粘度の物質をほぼ同量ずつ混合することになり工程が極めて簡単になる。また、反応熱ならびに反応速度もかなりの程度抑制ができ、反応条件の制御が極めて容易になる。すなわち、均質な品質的にバラツキのないポリウレタンエラストマーを量産することが可能になる。

また、本発明方法によれば非結晶性部分を形成するポリオールと結晶性部分を形成する低分子量グリコール(またはチオグリコール)とをランダムに混合するためにランダムなエラストマーが得られ非常に紡糸もしくは成型しやすいポリウレタンエラストマーが得られるのである。また、通常使用される触媒(例えば、トリエチレン、ジアミン、第IV族の金属塩)をプレポリマーの両側またはそのいずれかの一方に用いても同様の結果が得られる。

以下に実施例を掲げる。実施例中の部は重量による。

実施例 I

ポリエチレンジアジレート(平均分子量1700)100部に対してテトラメチレングリコール(平均分子量90)8部の割合で混合したものをヒド

ロキシ成分として使用した。

ジフエニルメタンジイソシアナート100モルに対してヒドロキシ成分33モルの割合で混合したプレポリマーA(粘度は120℃で4.60ポイズ)を80℃に加熱しておく。また別にヒドロキシ成分100モルに対してジフエニルメタンジイソシアナート30モルの割合で混合したプレポリマーB(粘度は120℃で2.75ポイズ)を80℃に加熱しておく。プレポリマーAを毎分126g、プレポリマーBを174gの割合で混合直前100℃まで加熱しつつ連続的に重合槽に送り込み混合し反応させる。重合槽の温度は100～110℃、滞留時間は約5分である。長時間にわたる運転中終始均質なエラストマーが得られた。熱処理後のエラストマーの溶液粘度(ジメチルホルムアミド100ccにエラストマー1gを溶解)は $\eta_{sp}/C = 0.93$ であつた。

実施例 2

ヒドロキシ成分としては実施例1のそれと同じものを使用した。

ジフエニルメタンジイソシアナート100モルに対してヒドロキシ成分50モルの割合で混合したプレポリマーA(粘度は130℃で3.40ポイズ)を100℃に加熱しておく。また別にヒドロキシ成分100モルに対して、ジフエニルメタンジイソシアナート50モルの割合で混合したプレポリマーB(粘度は160℃で4.0ポイズ)を120℃に加熱しておく。プレポリマーB100部に対してプレポリマーAを84部の割合で混合した。150℃で20分間攪拌を続ける。攪拌停止後、反応器中より良質なエラストマーを取り出すことができた。

エラストマーの溶液粘度(ジメチルホルムアミド100ccにエラストマー1gを溶解)は $\eta_{sp}/C = 0.83$ であつた。

実施例 3

ヒドロキシ成分としては実施例1ならびに2のそれと同じものを使用した。

ジフエニルメタンジイソシアナート100モルに対してヒドロキシ成分33モルの割合で混合したプレポリマーA(粘度は120℃で4.60ポイズ)を150℃に加熱しておく。また別にヒドロキシ成分100モルに対してジフエニルメタンジイソシアナート30モルの割合で混合したプレポリマーB(粘度は120℃で2.75ポイズ)を150℃に加熱しておく。

プレポリマー100部に対してプレポリマーBを138部の割合で混合した。150℃で10分間攪拌を続けた。攪拌停止後、エラストマーを取り出し、溶液粘度を測定した。溶液粘度(ジメチルホルムアミド100ccにエラストマー1gを溶解)は $\eta_{sp}/C = 0.62$ であつた。

特許請求の範囲

1 ヒドロキシ成分として分子量800～5000のポリオールと該ポリオール100モル当り低分子量グリコール100～300モルとをあらかじめ混合したものを使用し、該ヒドロキシ成分100モル当りイソシアナート成分が80モル以下のプレポリマーと、イソシアナート成分100モル当り該ヒドロキシ成分が80モル以下のプレポリマーとの2種のプレポリマーをほぼ同量ずつ混合し、重合することを特徴とする均質なポリウレタンエラストマーの製造方法。